



REC'D 07 SEP 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 AOÛT 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

tel depot

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 8 AVRIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 08 AVR. 2003 Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03042		5 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE François RICALES RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 Aubervilliers Cédex	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE, LEUR UTILISATION POUR REALISER DES ADHESIFS ET JOINTS DE COLLE ALIPHATIQUE AINSI OBTENUS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	Boulogne-Billancourt Cédex
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISSA DES AILES DATE 03 AVRIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS		Réservé à l'INPI	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0304342	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 03042	
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE			
Nom		RICALENS	
Prénom		François	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	Aubervilliers Cédex
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 17	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) François RICALENS		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M MARTIN	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE,
LEUR UTILISATION POUR REALISER DES ADHESIFS
ET JOINTS DE COLLE ALIPHATIQUE AINSI OBTENUS

5

La présente invention a pour objet des composés et des compositions à base d'isocyanate (qui peuvent être partiellement masqués, mais cela n'est pas la mise en œuvre préférée). Elle vise également leur procédé d'utilisation, leur utilisation pour réaliser des adhésifs, notamment des joints de colle ainsi
10 obtenus. Elle concerne plus particulièrement les compositions (auto)dispersables en phase aqueuse, notamment pour coller bois et élastomère.

Pour mieux comprendre l'invention il a paru opportun de faire les rappels suivants.

Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font
15 souvent référence à des notations du type d_n où n est un nombre de 1 à 99, cette notation est bien connue dans de nombreux domaines techniques, mais est un peu plus rare en chimie, aussi peut-il être utile d'en rappeler la signification. Cette notation représente la taille de particule telle que $n\%$ (en poids, ou plus exactement en masse, puisque le poids n'est pas une quantité de matière mais
20 une force) des particules soit inférieur ou égal à ladite taille.

Dans la suite de la description, on utilisera l'indice de polydispersité, lequel est défini comme :

$$"I" = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

Pendant longtemps on a utilisé largement des solvants dans l'industrie des
25 adhésifs, toutefois l'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'être eux, sont réputés toxiques ou chronotoxiques.

C'est une des raisons pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui se substituent aux techniques en milieu solvant pour
30 pallier les inconvénients afférents aux solvants.

Pour diminuer l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique pour ceux qui le manipulent et néfaste pour l'environnement l'on a proposé de mettre au point des adhésifs en phase aqueuse.

Dans leur grande majorité, ce type d'adhésifs est constitué de polymère(s), le plus souvent sous la forme de dispersion, dans une phase aqueuse dont l'évaporation provoque le collage.

5 Toutefois, il est apparu que les propriétés d'adhérence des joints de colle obtenus par cette sorte d'adhésif pouvait être significativement accrue par la présence d'isocyanate dispersé dans ladite phase aqueuse. Le mécanisme de cette potentialisation n'est pas complètement élucidé.

10 Ainsi modifiée ces dispersions constituent une nouvelle classe d'adhésif, et sont formées d'une dispersion double dans la même phase aqueuse d'une part de polymère(s) (soluble ou le plus souvent en dispersion) et d'autre part d'isocyanate dispersé.

15 En général cette dispersion mixte est obtenue soit par le mélange de la phase aqueuse vectrice de polymère avec une émulsion d'isocyanate ; soit par la mise en émulsion directe de l'isocyanate dans la phase aqueuse porteuse du polymère.

C'est cette dernière technique qui est la plus désirée.

20 Malgré l'intérêt de cette technique, il y a peu de choix dans la palette des compositions à base d'isocyanate(s) aptes à cette utilisation et ce parce qu'ils doivent répondre à des contraintes variées et que choix des émulsifiants est critique.

25 Ainsi il faut que la technique de mise en émulsion de la composition isocyanate soit compatible avec le milieu vecteur du polymère pour éviter d'une part la réduction de la durée pendant laquelle la dispersion peut être utilisée pour le collage et d'autre part une démixtion avec éventuellement séparation de phase. Cela implique à la fois une stabilité physique des dispersions et d'autre part une certaine stabilité chimique.

30 En effet, usuellement lorsque l'on utilise des isocyanates non ou incomplètement masqués, sous la forme d'émulsion aqueuse, la durée pendant laquelle ils sont utilisables reste inférieure à quelques heures, en général une ou deux heures. Il est important d'éviter que l'emploi de nouveaux agents émulsifiant, ne se traduise par une durée de vie moindre.

Le problème est d'autant plus délicat que la diversité des polymères adhésifs utilisés est grande et que leurs caractéristiques dépendent de la surface à coller.

Enfin, il est fréquent que les joints de colle obtenus par adhésif en phase aqueuse, et notamment en dispersion, présentent une moindre adhérence en milieu humide.

En outre beaucoup de tensioactifs sont réputés altérer la solidité du lien entre le revêtement et son support. De ce fait ils sont connus et utilisés pour défavoriser l'accrochage entre un polymère et un support.

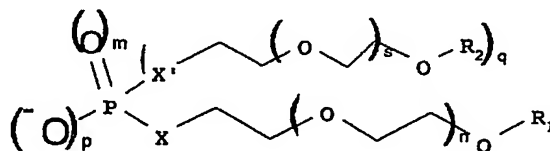
C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une composition isocyanate qui puisse être aisément émulsifiée dans une grande palette de conditions.

Un autre but de la présente invention est de fournir une composition isocyanate qui puisse être aisément émulsifiée dans une grande palette de conditions sans faire appel à des émulsifiants présentant un noyau aromatique.

Un autre but de la présente invention est de procurer une composition isocyanate qui pallie les problèmes d'adhérence en milieu humide.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen de l'utilisation dans les adhésifs d'une composition émulsionnable d'isocyanate comportant :

- une composition isocyanate a) d'une teneur massique en fonction $N=C=O$ comprise entre 10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à 25% (bornes comprises), d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s ;
- un agent tensioactif comportant comme constituant principale un composé ou mélange de composés de formule générale :



où :

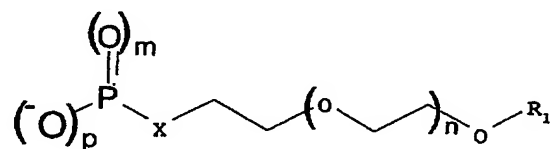
- p représente un entier entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est-à-dire comprenant les bornes) ;

- m représente zéro ou 1 ;
- la somme $p + m + q$ est au plus égale à trois ;
- la somme $1 + p + 2m + q$ est égale à trois ou à cinq, avantageusement à 5 ;
- X est un oxygène ou une liaison simple ;

- 5
- X' est un oxygène ou une liaison simple ;
 - n et s, semblables ou différents, représentent un entier choisi entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ; où R_1 et R_2 , différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les radicaux de nature
- 10
- aliphatiques sans noyau aromatique, éventuellement substitués, avantageusement des alcoyles.

Avantageusement l'un des X et X' est oxygène, de préférence les deux sont oxygène.

- 15
- Il est préférable qu'en cas de mélange de composés de formule (I) la majorité d'entre eux en mole réponde à la formule (I) Avec « q » valant zéro pour donner la formule (II) :



avec :

- « m » étant égal à zéro ou 1, de préférence 1
 - « p » valant 2.
- 20

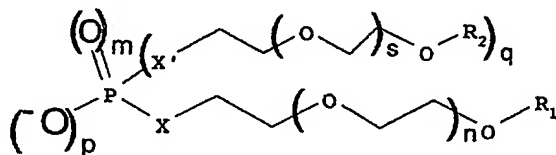
Lorsque l'on utilise un mélange de composés, les valeurs qui sont des valeurs entières pour une molécule définie deviennent des valeurs qui peuvent être fractionnaire.

- 25
- Ainsi dans la formule (I) q, p et surtout n et s deviennent des valeurs statistiques.

La composition émulsionnable devient alors une composition émulsionnable d'isocyanate comportant avantageusement :

- Une composition isocyanate d'une teneur massique en fonction $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ comprise entre 15 et 25% d'une viscosité au plus égale à 1 500 mPa.s, avantageusement à 1 400 mPa.s, de préférence à 1 200 mPa.s.
- 30

- un agent tensioactif comportant comme constituant principale un composé ou mélange de composés de formule générale moyenne :



où :

- p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ;
- m représente zéro ou 1 avantageusement un ;
- la somme $p + m + q$ est égale à 3 ;
- la somme $1 + p + 2m + q$ est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- X est un oxygène ;
- X' est un oxygène ;
- n et s ont la même valeur statistique, choisie entre 5 et 30 avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés c'est à dire comprenant les bornes) ; où R_1 et R_2 , différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les radicaux de nature aliphatique sans noyau aromatique éventuellement substitués, avantageusement des alcoyles.

R_1 et R_2 représentent le plus souvent un alcoyle, éventuellement ramifié de 8 à 20 atomes de carbone.

Il est à noter le rapport statistique « q », qui est choisi dans l'intervalle fermé allant de 0 à 1 est aisément déterminé par dosage acido-basique.

Il est souhaitable alors, que « q » statistique soit au plus égal à 0,5, avantageusement à 0,3, de préférence à 0,2.

Dans ce cas la formule moyenne est en nombre (nombre total de chaque type de motifs ou d'atomes divisés par le nombre de molécules), les proportions de chaque molécule étant mesurée par chromatographie liquide, le cas échéant, pour les molécules lourdes par perméation de gel.

Ces composés sont susceptibles d'être obtenus par estérification partielle d'acides phosphorés, avantageusement phosphorique par des polyoxydes

d'éthylène (à s et n motif) terminé par une fonction alcool et commencé par un alcool (R_1 et R_2).

Le rapport massique entre d'une part lesdits composés de formule (I) (numérateur) et d'autre part les isocyanates à mettre en suspension, est le plus souvent au plus égal à environ 0,1, avantageusement à 0,10. Dans la présente description, le terme "environ" est employé uniquement pour mettre en exergue le fait que les valeurs données correspondent à un arrondi mathématique et que, lorsque le, ou les, chiffres les plus à droite d'un nombre sont des zéros, ces zéros sont des zéros de position et non des chiffres significatifs, sauf, bien entendu, s'il en est précisé autrement.

Le rapport massique entre les isocyanates à mettre en suspension et les composés de formule (I) est avantageusement supérieur à 1%, de préférence à 2%.

Le caractère autoémulsionnable qui constitue un avantage dans ces utilisations apparaît à partir d'un rapport massique d'environ 3% en présence composé émulsifiant d'autres types et d'environ cinq pour cent lorsque les composés de formule (I) représente au moins 90% en masse de l'ensemble des tensioactifs utilisés comme émulsifiant.

Il est également souhaitable que la quantité dudit ou desdits composés de formule (I) corresponde à une valeur comprise entre 10^{-2} et 1, avantageusement entre $5 \cdot 10^{-2}$ et 0,5 atome de phosphore par litre

Ainsi le rapport massique entre d'une part les composés de formule (I) (numérateur) et d'autre part les isocyanates à mettre en suspension (dénominateur), est avantageusement au moins égal à 2%, de préférence à 4%, et au plus égal à environ 15%, de préférence à 10%, ainsi ce rapport massique est avantageusement compris entre environ 2 et 15%, de préférence entre environ 4% et 10% (2 chiffres significatifs) ; ces intervalles sont fermés c'est-à-dire qu'ils contiennent les bornes).

Selon la présente invention, lesdits composés peuvent être utilisés seuls, ou en mélange, avec un ou plusieurs agents tensioactifs.

Ces éventuels agents tensioactifs peuvent également être choisis parmi d'autres composés ioniques [notamment sulfate ou phosphate d'alcoyle(s) les alcoyl-phosphonate, -phosphinate, sulfonate, sel d'acide gras et/ou

zwitterionique] et parmi les composés non-ioniques ceux bloqués en bout de chaîne ou non. Toutefois les composés non ioniques présentant des fonctions alcooliques sur au moins l'une des chaînes semblent avoir un effet légèrement défavorable sur l'(auto)émulsion même s'ils ont un effet favorable sur d'autres aspects de la composition ; compte tenu de cela il est préférable que la teneur en ce type de composé représente au plus 1/3, avantageusement au plus 1/5, de préférence au plus un dixième en masse desdits composés anioniques selon l'invention.

Le contre-cation (ou les contre-cations) assurant la neutralité électrique des composés selon l'invention est avantageusement monovalent et est choisi parmi les cations minéraux et les cations organiques avantageusement non-nucléophiles et par voie de conséquence de nature quaternaire ou tertiaire [notamment « oniums » de colonne V, tels que phosphoniums, ammoniums (y compris amines protonées), voire de colonne VI, tel que sulfonium, ...] et leurs mélanges, le plus souvent ammoniums, en général issus d'une amine, avantageusement tertiaire. Avantageusement, on évite que le cation organique présente un hydrogène réactif avec la fonction isocyanate. D'où la préférence vis-à-vis des amines tertiaires.

Les cations minéraux peuvent être séquestrés par des agents de transfert de phases comme les éthers couronnes.

Le pKa dans l'eau des cations issu de la protonation des bases neutres (organique [ammonium.....] ou minéraux) est avantageusement au moins égal à 7, de préférence à 8 et au plus à égal à 14, de préférence à 12 plus préférentiellement à 10.

Les cations et notamment les amines correspondant aux ammoniums (amines protonées dans ce cas) ne présentent avantageusement pas de propriété tensioactive mais il est souhaitable qu'elles présentent une bonne solubilité en tout cas suffisante pour assurer celle desdits composés présentant groupement fonctionnel et une chaîne polyoxygénée, en phase aqueuse et ce, à la concentration d'emploi.

Les amines tertiaires, les ammoniums ou phosphoniums quaternaires présentant au plus 16, avantageusement 12 atomes, avantageusement au plus

10 atomes, de préférence au plus 8 atomes de carbone par fonction "onium" (rappelons qu'il est préféré qu'il n'y en ait qu'une par molécule) sont préférées.

Les amines peuvent comporter d'autre fonction et notamment les fonctions correspondant aux fonctions des acides aminés et des fonctions éthers cycliques
5 comme la N-méthylmorpholine, ou non. Ces autres fonctions sont avantageusement sous une forme qui ne réagisse pas avec les fonctions isocyanates et n'altèrent significativement pas la solubilité en phase aqueuse.

Il est très souhaitable que les composés anioniques selon la présente invention soient sous une forme neutralisée telle que le pH qu'elle induit lors
10 d'une dissolution ou d'une mise en contact dans l'eau soit compris au moins égal à 3, avantageusement à 4, de préférence à 5 et au plus égal à 12, avantageusement à 11, de préférence à 10.

Ainsi il est préférable que seules les fonctions acides fortes ou moyennes (c'est-à-dire dont le pKa est au plus égal à 4) soit neutralisée quand il y en a plus
15 d'une. Les acidités faibles, c'est-à-dire dont le pKa est au moins égal à 5, peuvent être partiellement neutralisées.

Comme cela à été mentionné précédemment d'une manière plus générale il est préférable que les composés ou « q » est égal 0 soient largement majoritaires. Ainsi lorsque le phosphore est un phosphore V (c'est-à-dire
20 $2m + p + q = 5$) et que les composés du mélange sont esters, il est souhaitable d'utiliser des mélanges de monoester(s) et de diester(s) dans un rapport molaire monoester(s)/diester(s) supérieur à 2, avantageusement à 3, de préférence à 4, plus préférentiellement à 5, voire à 10.

Les agents émulsifiants selon l'invention, notamment les mélanges ci-dessus, peuvent en outre comporter de 1% jusqu'à environ 20% (il est toutefois
25 préférable que cela ne dépasse pas environ 10%) en masse d'acide phosphorique et/ou acide phosphoreux (qui seront avantageusement salifié au moins en partie de manière à être dans les zones de pH préconisées) et de 0 à 5% d'esters de l'acide pyrophosphorique. Si techniquement la présence d'acide
30 phosphoreux est possible, certains de ses dérivés sont réputés toxiques, il est donc avisé d'éviter cet acide, surtout dans les cas où il risque de se former des dérivés réputés toxiques.

La composition peut comporter en outre un catalyseur avantageusement latent (libérable par action des agents extérieurs, par exemple rayonnement visible ou U.V., oxygène).

5 Selon la présente invention, il est possible de réaliser aisément une émulsion et notamment une émulsion huile dans eau stable.

Il est certes possible d'obtenir une émulsion eau dans huile, mais une telle émulsion n'est chimiquement pas stable les émulsions eau dans huile favorisant une décomposition dangereuse parce que parfois brutale des fonctions isocyanates. Pour éviter ce problème il est avisé de faire l'addition de la
10 composition isocyanate selon l'invention dans la phase aqueuse et non l'inverse.

Les phases aqueuses porteuses des polymères adhésifs présente souvent une propriété tensioactive non négligeable. Ainsi il n'est pas rare que la composition émulsionnable d'isocyanate soit auto-émulsionnable dans la phase aqueuse porteuse du, ou des, polymères adhésif(s), tandis qu'elle ne l'est pas
15 dans de l'eau pure.

Ainsi, lorsque la concentration en agent tensioactif est basse, il peut arriver que qu'il y ait une démixtion en deux dispersions (en général des émulsions) : l'une « huile dans eau » surmontée de l'autre qui est « eau dans huile ». Comme cela a été mentionné précédemment et sera développé ultérieurement, cette
20 dernière est souvent chimiquement instable avec dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone) du à l'hydrolyse de fonction isocyanate par l'eau. Cette situation peut être palliée par une agitation plus vigoureuse ou mieux par l'augmentation de la teneur en agent émulsifiant.

La teneur de composition isocyanate dans la dispersion finale varie de 1 à
25 environ 20%, avantageusement de 2 à 15%, de préférence de 3 à 10%, (intervalles fermés c'est-à-dire contenant les bornes).

Il est souhaitable que la composition d'isocyanate selon l'invention après mise en dispersion ou émulsion dans une phase aqueuse, présente une teneur en eau d'au plus 95% avantageusement d'au plus 90%, de préférence d'au plus
30 85% et d'au moins 25%, avantageusement d'au moins 30%, de préférence au moins 35%. Il est ainsi possible d'obtenir des émulsions riches en matière solide.

La teneur en solvant est représentée avantageusement au plus 20% en masse, de préférence au plus 10%, plus préférentiellement au plus 5% et même moins de 1% de la dispersion finale (c'est-à-dire prête à l'emploi pour coller).

Selon une mise en œuvre particulièrement avantageuse de la présente invention, après mise en dispersion ou émulsion de la composition isocyanate, la somme des constituants du liant (c'est-à-dire des teneurs en masse du, ou des, isocyanates, des émulsifiants et de polymère(s) [avantageusement à fonction(s) porteuse(s) d'hydrogène réactif avec les fonctions isocyanates, notamment polyols]), dans l'eau varie de 20%, de préférence de 30%, à 60%, de préférence 50% par rapport à la totalité de la composition.

En particulier le taux de matière solide peut atteindre des valeurs au moins égale à 40%, et même à 50% voire 60% mais il est en général inférieur à 80%.

Pour revenir au problème de mise en émulsion, au cours de l'étude qui a mené à la présente invention, en particulier dans le cas des isocyanates aliphatiques (c'est-à-dire reliés au squelette hydrocarboné (c'est-à-dire contenant à la fois de l'hydrogène et du carbone) par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3)) Il a été montré qu'il avait un risque d'emballement de diverses réactions lorsque certaines proportions d'eau étaient atteintes. Aussi est-il avisé d'éviter des compositions où le rapport massique entre d'une part la quantité d'eau dans la phase aqueuse et d'autre part la somme de l'isocyanate et du tensioactif selon l'invention, est compris entre 10^{-2} et $1/5$ (0,5). Si l'on désire plus de sûreté on évitera les rapports compris entre 10^{-3} et 1. Pour empêcher tout passage dans cette zone dangereuse, il est conseillé de réaliser l'émulsion en ajoutant la composition émulsionnable d'isocyanate dans la phase aqueuse et non l'inverse.

Il est préférable d'utiliser des compositions isocyanate d'une viscosité au plus égale à 1 500 mPa.s, avantageusement à 1 200 mPa.s, de préférence 1 000 mPa.s.

Au cours de l'étude qui a mené à la présente invention il a été montré que la taille (la granulométrie) des émulsions jouait un grand rôle dans la qualité de l'adhérence finale. Plus particulièrement, est importante la polydispersité de l'émulsion de la composition isocyanate lorsque cette dernière est seule et lorsqu'elle est avec le polymère adhésif

Ainsi il est préférable que dans le cas de l'isocyanate seul, La taille de particule d_{50} soit au plus égale à 25, de préférence à 22 μ pour un indice de polydispersité au plus égale à 1,5 avantageusement à 1,3 de préférence à 1,1.

5 Dans le cas où l'on disperse l'isocyanate (ou plus précisément la composition émulsionnable d'isocyanate) dans la phase du polymère, la monodispersité est plus difficile à atteindre, mais les résultats des composés selon l'invention constitue un progrès significatif.

Les isocyanates visés par l'invention comporte notamment les composés détaillés ci après.

10 Ces composés peuvent avantageusement contenir les structures connues dans ce domaine par exemple les « prépolymères » issus de la condensation de polyol (Par exemple triméthylol propane) en général triol (avantageusement primaire) et surtout les plus courantes, à savoir les oligomères tels à motifs isocyanurates (encore appelée trimère), ceux à structure urétidinedione (encore
15 appelée dimère), des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange.

Si l'on désire abaisser fortement la teneur en solvant de la composition, notamment lorsqu'elle est sous forme d'émulsion, il est préférable d'utiliser des mélanges de ce type naturellement (c'est-à-dire sans adjonction de solvant) de
20 basse viscosité.

Les composés présentant cette propriété sont surtout les dérivés (type isocyanurate, encore appelée trimère, des structures urétidinedione, encore appelée dimère, des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange) en partie et/ou en
25 totalité des isocyanates aliphatiques dont les fonctions isocyanate sont reliées au squelette par l'intermédiaire de fragments éthylène [Par exemple des polyméthylènediisocyanates, notamment l'hexaméthylènediisocyanate et ceux des arylènedialcoylènediisocyanates dont la fonction isocyanate est distante des noyaux aromatique d'au moins deux carbones tels que $(\text{OCN}-[\text{CH}_2]_t-\Phi-[\text{CH}_2]_u$
30 $\text{NCO})$ avec t et u supérieur à 1].

Ainsi on utilise avantageusement des compositions isocyanates a) qui comportent au moins 50%, avantageusement 70%, en masse d'oligomères choisis parmi les hétéro- ou homo-oligomères dont au moins un des monomères

est un monomère aliphatique, avantageusement dont tous les monomères sont des monomères aliphatiques choisis parmi ceux porteurs d'au moins deux fonctions isocyanates et dont le squelette, sur le trajet le plus court joignant deux fonctions isocyanates comportent au moins un enchaînement polyméthylène d'au moins deux maillons méthylène $(CH_2)_\pi$ ($\pi \geq 2$), exocyclique lorsque le

monomère comporte un cycle.
On considère comme oligomères les composés présentant une masse d'au plus environ 1 600, soit pour l'hexaméthylène diisocyanate, environ au plus dix motifs diamines précurseurs de fonctions isocyanates. Dans ledit enchaînement polyméthylène d'au moins deux maillons méthylène $(CH_2)_\pi$, π représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8. lesdits oligomères sont avantageusement choisis parmi les homo-oligomères d'hexaméthylène diisocyanate.

Ces composés ou mélanges ont avantageusement une viscosité au plus égale à environ 2 000 centipoises (ou milliPascal.seconde), de préférence à environ 1 500 centipoises (ou millipascal.seconde).

Lorsque ces valeurs ne sont pas atteintes, il est alors souvent utile d'amener le mélange à ces valeurs de viscosité par l'adjonction d'une quantité minimale de solvant(s) approprié(s). Lorsque l'on n'utilise pas des solvants réactifs (voir infra), il est toutefois préférable que la quantité de solvant dans la composition isocyanate ne dépasse pas 20% en masse de la composition émulsionnable d'isocyanate, avantageusement 10%.

Lorsque cela est compatible avec l'application, les solvants les plus appropriés sont ce qu'il convient d'appeler des solvants réactifs (car ils ont ces deux caractéristiques).

Comme solvants réactifs, on peut citer les monomères aliphatiques di- et tri-isocyanate, voire tétra-isocyanate de masse moléculaire au moins égale à 200 (2 chiffres significatifs), avantageusement à 250, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s. parmi ce type de solvant on peut mentionner ceux dérivés d'ester de acides diamminés, tels la lysine et l'ornithine, et notamment le LDI (Lysine Di-Isocyanate, issu d'ester de la lysine), LTI (Lysine Tri-Isocyanate, issu de l'ester de la lysine avec l'éthanolamine), et les alcanes trisubstitués tels le NTI (NonylTri-Isocyanate $OCN-(CH_2)_4-CH(CH_2-NCO)-(CH_2)_3-NCO$) l'UTI (Undécyle

Tri-Isocyanate $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(-\text{NCO})-(\text{CH}_2)_5-\text{NCO}$, quoique non développé à l'échelle industrielle les tétra-isocyanates issus d'esters double de diols [tels que glycols, propanediols (notamment le 1,3), butanediols (notamment le 1,4), pentanediols, (notamment le 1,5)] d'acides diamminés donnent de bons résultats.

5 Comme solvants réactifs, on peut également citer les dimères de polyméthylène di-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle (à cycle urétidinedione), les bis-dimères (trimères à deux cycles urétidinediones), et leurs mélanges entre eux et, le cas échéant, avec les trisdimères (tétramère à trois cycles urétidinediones). De tels mélanges peuvent
10 être faits par chauffage des monomères (voir demande de brevet internationale publiée sous le N° WO99/07765).

Comme solvants réactifs, on peut également citer les monoallophanates de polyméthylènedi-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle (dicondensat avec un monoalcool), les deux sortes de bis-
15 allophanates (tétracondensat avec un diol, ou de préférence tricondensat avec deux mono alcool à deux fonctions allophanates), et leurs mélanges entre deux ou les trois espèces spécifiées. Pour la synthèse de ce type de produit l'on peut se référer à la demande de brevet internationale publiée sous le N° WO 99/55756.

20 On peut bien évidemment utiliser des mélanges des divers types de solvant réactifs ci dessus.

En d'autres termes on peut ajuster la viscosité de la composition isocyanate avant mélange avec l'agent d'émulsification à une valeur de au plus égale à environ 2 500 centipoises (ou mPa.s c'est-à-dire milliPascal.seconde),
25 avantageusement à 2 000 mPa.s, de préférence à environ 1 500 centipoises (ou milliPascal.seconde), plus préférentiellement 1 200, encore plus préférentiellement 1000 mPa.s en ajoutant au moins un des composés ci-dessus, à savoir en réalisant un coupage avec une composition isocyanate de viscosité au plus égale à 1 200 mPa.s et inférieure à la viscosité désirée (c'est-à-
30 dire respectivement 3 000, 2 000, 1 500 et 1 000 mPa.s), avantageusement choisie parmi :

- celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un monomère aliphatique di- et poly-isocyanate de masse moléculaire supérieure à 200, avantageusement à 250, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;
- 5 ▫ celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un dérivé à cycle urétidinedione choisi parmi les dimères et les bis-dimères de polyméthylène di-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;
- 10 ▫ celles comportant au moins 10% en masse d'au moins un allophanate choisi parmi les monoallophanate de polyméthylènedi-isocyanate éventuellement substitué sur un méthylène par un éthyle ou un méthyle, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s ;
- celles formée par le mélange des trois types de compositions ci dessus, de viscosité au plus égale à 500 mPa.s.

Ainsi que déjà mentionnés ci-dessus, les isocyanates concernés peuvent être des mono-, di-, voire poly-isocyanates. Avantageusement, ces dérivés peuvent contenir des structures de type isocyanurate, encore appelées trimères, des structures urétidinediones, encore appelées dimères, des structures biurets ou allophanates ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange. Il convient de souligner que les monomères trifonctionnel tels le LTI (Lysine Trilisocyanate) et le NTI (NonylTri-Isocyanate) sont la plupart du temps utilisés tels quel, mais peuvent être oligomérisés.

Les isocyanates monomères sont issus en général de diamines transformées en diisocyanate par carbonatation ; cette opération est dans la grande majorité des cas réalisée par l'action du phosgène ou des réactifs équivalents ; on retrouve bien évidemment les motifs diamine dans les composés issus de l'oligocondensation (par exemple dimères, trimères, allophanates, uréthannes, urées et biuret, ...). Ces monomères peuvent être notamment :

- ⇒ aliphatiques, y compris cycloaliphatiques et arylaliphatiques, tels que :
- 30 • comme aliphatique simples, les polyméthylènediisocyanates monomères qui présentent des enchaînements polyméthylène $(CH_2)_\pi$ où π représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8 et notamment l'hexaméthylène diisocyanate, l'un des méthylènes pouvant être substitué

par un radical méthyle ou éthyle comme c'est le cas du MPDI (Méthyl Pentaméthylène Diisocyanate) ;

- comme aliphatique partiellement "néopentylique" partiellement cyclique (cycloaliphatique) l'isophorone diisocyanate (IPDI) ;
- 5 • comme aliphatique cyclique (cycloaliphatique) diisocyanate ceux dérivés du norbornane ;
- les arylènedialcoylènediisocyanates (tels que $\text{OCN-CH}_2\text{-}\Phi\text{-CH}_2\text{-NCO}$ dont une partie ne présente pas de différence essentielle d'avec les aliphatiques à savoir ceux dont la fonction isocyanate est distante des noyaux
- 10 aromatique d'au moins deux carbones tels que $(\text{OCN-}[\text{CH}_2]_t\text{-}\Phi\text{-}[\text{CH}_2]_u\text{-NCO})$ avec t et u supérieur à 1 ;

⇒ ou encore aromatiques tels que le toluylènediisocyanate (toutefois les isocyanates aromatiques se prêtent mal à une mise en émulsion aqueuse).

Par fonction isocyanate aliphatique, l'on entend une fonction isocyanate

15 portée par un carbone d'hybridation sp^3 .

Les polyisocyanates préférés visés par la technique de l'invention sont ceux dans lesquels au moins une, avantageusement deux, de préférence trois des conditions ci après sont remplies :

- au moins une, avantageusement au moins deux, plus préférentiellement la
- 20 totalité, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3), de préférence avec au moins une, plus préférentiellement au moins deux des sous-conditions ci- après :
- au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés (sp^3) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autres
- 25 termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes) ;
- au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés (sp^3) sont eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-
- 30 dire d'hybridation sp^3), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate n'était en position dite "néopentylique" ;

- 5 • tous les carbones par l'intermédiaire desquels les fonctions isocyanates sont reliées au squelette hydrocarboné, sont des carbones saturés (sp^3), lesquels sont avantageusement en partie, de préférence en totalité, porteurs d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes ; en outre, il est avantageux

10 que lesdits carbones saturés (sp^3) soient au moins en partie (avantageusement 1/3, de préférence 2/3), préférablement en totalité, eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-dire d'hybridation sp^3), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de

15 meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate n'était pas en position dite "néopentylique" ;

20 • sont en particulier bien adaptés ceux qui présentent au moins en partie un squelette isocyanurique ou biuret (que ce squelette soit issu d'un seul ou de plusieurs monomères, voir ci-dessous) et plus précisément des structures de

25 type isocyanurate, encore appelées trimères, des structures urétidinediones, encore appelées dimères, des structures biuret ou allophanate ou une combinaison de ce type de structures sur une seule molécule ou en mélange.

20 Lorsque les polyisocyanates sont relativement lourds c'est à dire qu'ils comportent au moins quatre fonctions isocyanates, les deux premières conditions deviennent :

- 25 • au moins 1/3, avantageusement 2/3, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3) ;

30 • au moins 1/3, avantageusement 2/3, desdits carbones saturés (sp^3) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s). En d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes ; en outre il est avantageux que lesdits carbones saturés (sp^3) soient au moins en partie (avantageusement 1/3, de préférence 2/3), préférablement en totalité, eux-mêmes portés par un carbone, avantageusement aliphatique (c'est-à-dire d'hybridation sp^3), lui-même porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s) ; en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque

le carbone porteur de la fonction isocyanate n'était en position dite "néopentylique".

Les isocyanates notamment aliphatiques peuvent réagir avec certains des composés anioniques visés par l'invention pour former des anhydrides ces anhydrides sont susceptibles de redonner les composé de formule (I) et dans certain cas réagissent comme des isocyanates masqués ; les réactions de formation de ces anhydrides, qui d'ailleurs peuvent être inhibées par une neutralisation complète des fonctions acides par une base forte, sont de deux types :

- soit élimination d'une molécule d'eau entre deux groupements fonctionnels anioniques et former ainsi une fonction de type E-O-E (c'est-à-dire une séquence pyrophosphorique dans le cas des phosphates) ;
- soit addition de l'hydroxyle des fonctions acides non ou mal neutralisées sur la fonction NCO pour former une fonction de séquence -NH-CO-O-E. Ces composés (anhydrides mixtes entre un acide carbamique et le groupement fonctionnel anionique) sont également visé par la présente invention.

Le premier cas correspond au cas où la première acidité a été imparfaitement neutralisée. Ces produits ont aussi d'excellentes propriétés tensioactives.

Au cours de la recherche qui a mené à la présente invention, il a pu être montré que la présence de molécules (correspondant au concept de solvant réactif) de bas poids moléculaire [c'est-à-dire au plus égale à 700 (2 chiffres significatifs), avantageusement à 600 (2 chiffres significatifs), de préférence à 500 (2 chiffres significatifs)] ne présentant ni structure hexacyclique, ni de fonction biuret, ni même uréthane, pouvait être corrélée à une bonne adhérence. De telles molécules sont des molécules ne présentant qu'au plus trois motifs diamines et sont essentiellement choisies parmi les dimères, les bis-dimères, les monoalophanates des polyméthylènes diisocyanates et les monomères trifonctionnels du type LTI et NTI.

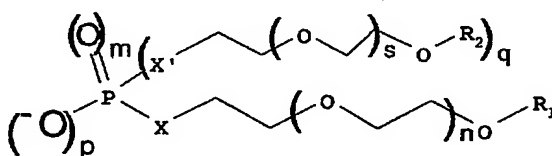
Ainsi avantageusement l'une au moins de ces molécules est présente dans la composition isocyanate a). Au total, ces molécules de bas poids moléculaire représentent une portion allant de 5 à 25%, avantageusement de 7 à 15% en masse de la composition isocyanate a).

Les dimères, les bis-dimères sont préférés et représentent en masse avantageusement de 5 à 20%, de préférence au moins 7%, de la composition a). La quantité de solvant dans la composition isocyanate représente avantageusement au plus 20% en masse de la composition isocyanate a), de
5 préférence au plus 10%, plus préférentiellement au plus 1%.

Il est préférable pour des raisons de législation du travail que la quantité de monomère volatil du type hexaméthylène diisocyanate soit au plus égale à 1% en masse de la composition isocyanate a), avantageusement à 0,5%, de préférence à 0,2%, plus préférentiellement à 0,1%.

REVENDICATIONS

1. Utilisation pour la préparation d'une émulsion pour adhésif d'une composition comportant pour addition successive ou simultanée : Une composition isocyanate a) d'une teneur massique en fonction N=C=O comprise entre 10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à 25% (bornes comprises), d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s.
- un agent tensioactif b) comportant comme constituant principal (c'est-à-dire au moins 50% massique) un composé ou mélange de composés de formule générale moyenne :



où :

- p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- représente zéro ou 1 ;
- la somme p + m + q est égale à 3 ;
- la somme 1 + p + 2m + q est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- X est un oxygène ;
- X' est un oxygène ;
- n et s ont la même valeur statistique, choisie entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) où R₁ et R₂, différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les radicaux de nature aliphatique sans noyau aromatique éventuellement substitué, avantageusement des alcoyles.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la viscosité est au plus égale à 2 000, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s.
- 5 3. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le rapport entre la masse de l'agent b) (numérateur) et la masse de la composition a) (dénominateur), est dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire contenant les bornes) allant de 2 à 10%, avantageusement de 3 à 7%.
- 10 4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la somme $p + q$ est égal à 2.
- 15 5. Utilisation selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate a) comporte au moins 50%, avantageusement 70%, en masse d'oligomères choisis parmi les hétéro- ou homo-oligomères dont au moins un des monomères est un monomère aliphatique, avantageusement dont tous les monomères sont des monomères aliphatiques choisis parmi ceux porteurs d'au moins deux fonctions isocyanates et dont le squelette, sur le trajet le plus court joignant deux
20 fonctions isocyanates comporte au moins un enchaînement polyméthylène d'au moins deux maillons méthylènes $(CH_2)_\pi$ ($\pi \geq 2$), exocyclique lorsque le monomère comporte un cycle.
- 25 6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que ladite composition isocyanate a) comporte une portion de solvant réactif comportant au moins une molécule choisie parmi les dimères, les bis-dimères, les monoallophanates, des polyméthylènes diisocyanates et les monomères bi-, tri-, voire tétra-fonctionnels, de masse moléculaire au moins égale à 200.
- 30 7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ladite portion représente une portion allant de 5 à 20% en masse de la composition isocyanate a).

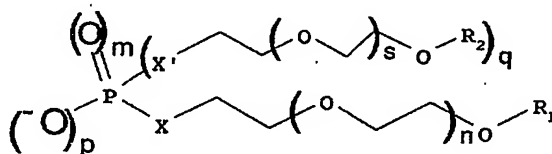
8. Utilisation selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisée par le fait que les dimères et les bis-dimères représentent en masse avantageusement de 5 à 20%, de préférence au moins 7%, de la composition a).

5

9. Composition pour adhésif, caractérisée par le fait que ladite composition comporte en outre addition successive ou simultanée :

- Une composition isocyanate a) d'une teneur massique en fonction $N=C=O$ comprise entre 10% et 30% (bornes comprises), avantageusement de 15 à 25% (bornes comprises), d'une viscosité au plus égale à 2 500 mPa.s, avantageusement à 1 500 mPa.s, de préférence à 1 400 mPa.s, plus préférentiellement à 1 200 mPa.s.
- un agent tensioactif b) comportant comme constituant principal (c'est-à-dire au moins 50% massique) un composé ou mélange de composés de formule générale moyenne :

15



où :

- p représente une valeur entre 1 et 2 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes) ;
- m représente 0 ou 1 ;
- la somme $p + m + q$ est égale à 3 ;
- la somme $1 + p + 2m + q$ est égale à 3 ou à 5, avantageusement à 5 ;
- X est un oxygène ;
- X' est un oxygène ;
- n et s ont la même valeur statistique, choisie entre 5 et 30, avantageusement entre 5 et 25, de préférence entre 9 et 20 (intervalles fermés, c'est-à-dire comprenant les bornes), où R_1 et R_2 , identiques, sont choisis parmi les radicaux aryliques éventuellement substitués.

25

- R_1 et R_2 , différents ou avantageusement identiques, sont choisis parmi les radicaux de nature aliphatique sans noyau aromatique éventuellement substitué, avantageusement des alcoyles.
 - Une phase aqueuse de pH compris entre 4 et 9, avantageusement porteuse d'un polymère adhésif en soi connu.
- 5



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03042	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 04342	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITIONS A BASE D'ISOCYANATE, LEUR UTILISATION POUR REALISER DES ADHESIFS ET JOINTS DE COLLE ALIPHATIQUE AINSI OBTENUS			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26 quai Alphonse Le Gallo 92512 Boulogne-Billancourt Cedex FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GRANIER	
Prénoms		Vincent	
Adresse	Rue	119 Chemin de la Fée des Eaux	
	Code postal et ville	69390	VERNAISON
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
Nom		VARRON	
Prénoms		Corinne	
Adresse	Rue	3 rue Guilloud	
	Code postal et ville	69003	LYON
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 5 novembre 2003 François RICALES			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT/FR2004/000873



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**